



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C07C 213/10, 213/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32553</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 8. Juni 2000 (08.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09138 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 25. November 1999 (25.11.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 55 383.8      1. Dezember 1998 (01.12.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> RUIDER, Günther [DE/DE]; In der Dreispitz 19, D-67157 Wachenheim (DE). ROSS, Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bildstock 2, D-67269 Grünstadt (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, CN, ID, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR PURIFYING TRIETHANOLAMINE</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON TRIETHANOLAMIN</b>  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for purifying triethanolamine which is produced by reacting aqueous ammonia with ethylene oxide in the liquid phase under pressure and at an increased temperature. To this end, excess ammonia, water and monoethanolamine are separated from the reaction product. The thus obtained crude product is reacted with ethylene oxide at temperatures of from 110 to 180 °C and is rectified in the presence of phosphorous or hypophosphorous acid or the compounds thereof.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Verfahren zur Reinigung von Triethanolamin, hergestellt durch Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und bei erhöhter Temperatur, indem man vom Umsetzungsprodukt überschüssiges Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin abtrennt, das so erhaltene Rohprodukt mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 110 bis 180 °C umsetzt und anschließend in Gegenwart von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen rektifiziert.		

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

## Verfahren zur Reinigung von Triethanolamin

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Triethanolamin (TEA), hergestellt durch Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und bei erhöhter Temperatur.

10

Wichtige Einsatzgebiete von TEA sind beispielsweise Seifen, Waschmittel und Shampoos in der kosmetischen Industrie oder auch Dispergiermittel und Emulgiermittel.

15 Für diese Einsatzgebiete ist ein wasserklares, farbloses TEA, das diese Eigenschaft auch über längere Lagerzeit beibehält, erwünscht.

Bekannt ist, dass ein nach einer fraktionierenden Destillation  
20 eines TEA-Rohprodukts, das durch Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid und Abdestillieren von Monoethanolamin (MEA) und Diethanolamin (DEA) gewonnen wurde, erhaltenes und zunächst farbloses reines TEA (Farbzahl: ca. 0 bis 20 APHA nach DIN-ISO 6271 (= Hazen)), sich nach einer Lagerzeit von ca. 4 bis 6 Wochen, auch  
25 im geschlossenen Gebinde und unter Lichtausschluss, allmählich leicht rosa und schließlich, besonders leicht beim Stehen am Licht, gelb bis braun verfärben kann. Dieser Effekt wird durch Einwirkung von höheren Temperaturen beschleunigt. (Siehe z.B.: G.G. Smirnova et al., J. of Applied Chemistry of the USSR 61,  
30 S. 1508-9 (1988), und Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, Seite 42, mittlere Spalte).

Gemäß Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, Seite 42, zersetzt sich bei erhöhter Temperatur ein Mol TEA in ein Mol  
35 Ethanolamin und zwei Mol Acetaldehyd. Acetaldehyd kondensiert zu Crotonaldehyd, der wiederum mit Ethanolamin eine Schiff'sche Base bildet. Diese ungesättigte Schiff'sche Base führt unter 1,4-Polymerisation zu farbigen Produkten im TEA.

40 Zur Beurteilung der Farbqualität vom reinem TEA hat sich neben den zeitaufwendigen Lagerversuchen, bei denen die APHA-Farbzahl (nach DIN-ISO 6271) des TEAs in Abhängigkeit von der Lagerzeit gemessen wird, der sogenannte "Säureneutralisationstest" bewährt.

45

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

2

Dieser "Säureneutralisationstest" erlaubt die Beurteilung der farblichen Lagerstabilität von frisch hergestelltem TEA innerhalb weniger Minuten.

5 Der Test wird in den japanischen Dokumenten JP-A-62 019 558 (Derwent Abstract Nr. 87-067647/10) und JP-A-62 005 939 (Derwent Abstract Nr. 87-047397/07) beschrieben, wonach das TEA mit Essigsäure, Zitronensäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure behandelt (neutralisiert) wird und danach die Extinktion der Absorptionsbanden bei 420 nm und 530 nm gemessen wird. Tritt während der Durchführung des Tests keine augenscheinliche Rosaverfärbung des TEAs auf und bleiben die gemessenen Werte für die Extinktion genügend klein, so ist das TEA farblich lagerstabil, bleibt also über einen Zeitraum von mehreren Monaten farblos.

15 In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von reinem und farblosen bis wenig gefärbten TEA beschrieben.

EP-A-4015 beschreibt, dass Ethanolamine mit geringerer Verfärbung durch Zusatz von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure während oder nach der Herstellung der Ethanolamine erhalten werden.

EP-A-36 152 und EP-A-4015 erläutern den Einfluss der in Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen eingesetzten Werkstoffe auf die farbliche Qualität der Verfahrensprodukte und empfehlen nickelfreie bzw. nickelarme Stähle.

US-A-3 819 710 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Farbqualität von Ethanolaminen durch Hydrierung der rohen Ethanolamine in Gegenwart ausgewählter Katalysatoren. Das Verfahren ist jedoch technisch aufwendig und führt nicht zu einer TEA-Ware, die über mehrere Monate farblos bleibt.

35 US-A-3 207 790 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Farbqualität von Alkanolaminen durch Zugabe eines Borhydrids eines Alkalimetalls.

US-A-3 742 059 und DE-A-22 25 015 beschreiben die Verbesserung der Farbqualität von Alkanolaminen durch den Zusatz eines Alkanolaminesters der Borsäure bzw. Alkali-/Erdalkalimetallboraten.

Die Anwesenheit eines Hilfsstoffes zur Stabilisierung von TEA ist jedoch in vielen wichtigen Anwendungsbereichen des TEAs unerwünscht.

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

3

Die nachträgliche Zugabe kleiner Mengen Ethylenoxid zu frisch destilliertem TEA führt nach US-A-4 673 762 ebenfalls zu einer Entfärbung und Farbstabilisierung. Die Methode erscheint jedoch aus toxikologischen Gründen bedenklich.

5

GB-A-1 062 730 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Ethanolaminen durch Durchführung der Reindestillation in Gegenwart von Silikaten oder Aluminaten.

- 10 JP-A-62 019 558 (Derwent Abstract Nr. 87-067647/10) berichtet über die Herstellung von qualitativ gutem TEA durch Behandlung von rohem TEA mit anorganischen Oxiden bei 170 bis 250°C und anschließender Destillation in Abwesenheit von Sauerstoff.
- 15 Ähnliche Ergebnisse werden gemäß JP-A-62 005 939 (Derwent Abstract Nr. 87-047397/07) erzielt, wenn rohes TEA unter Luftausschluss 1 bis 10 h auf 170 bis 250°C erhitzt und dann im Vakuum destilliert wird.
- 20 SU-A-326 178 (Derwent Abstract Nr. 63384T-AE) beschreibt die Herstellung von TEA mit guter Farbqualität durch schonende Umsetzung von wasserfreiem Monoethanolamin (MEA) oder Diethanolamin (DEA) oder Mischungen beider Substanzen mit Ethylenoxid bei Temperaturen kleiner 50°C.
- 25 Ähnliche Ergebnisse werden gemäß SU-A-228 693 (Chem. Abstr. 70, 77305f (1969)) und GB-A-1 092 449 erzielt, wenn Ammoniak mit Ethylenoxid bei kleiner/gleich 35°C umgesetzt und die erhaltene Ethanolamin-Mischung unter Luftausschluss destilliert wird.
- 30 Vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt sind solche Verfahren, bei denen die Umsetzungen mit Ethylenoxid bei niedrigen Temperaturen stattfinden, wegen der langen Verweilzeiten und der damit verbundenen niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten unrentabel.
- 35 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein alternatives wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von reinem, farblosen (APHA-Farbzahl kleiner/gleich 10) und farbstabilen Triethanolamin (TEA) aus wässrigem Ammoniak und Ethylenoxid
- 40 aufzufinden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Reinigung von Triethanolamin, hergestellt durch Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und bei erhöhter Temperatur

45 gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man vom Umsetzungsprodukt überschüssiges Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin (MEA) abtrennt, das so erhaltene Rohprodukt mit Ethylenoxid

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

4

bei Temperaturen von 110 bis 180°C umgesetzt und anschließend in Gegenwart von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen rektifiziert.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich wie folgt ausführen:

- Zunächst wird, z.B. gemäß GB-A-760 215 oder EP-A-673 920, durch die Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und erhöhter Temperatur in einem mit einer
- 10 Kühlung versehenen Reaktor ein Ethanolamin-Gemisch, enthaltend die Hauptkomponenten Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA) und Triethanolamin (TEA), hergestellt. Bevorzugt wird hierbei das Verfahren gemäß der EP-A-673 920.
- 15 Die Reaktionstemperaturen betragen hierbei im allgemeinen 110 bis 160°C, bevorzugt 120 bis 150°C, und die Drücke 50 bis 120 bar (5 bis 12 MPa), bevorzugt 75 bis 100 bar (7,5 bis 10 MPa). Das molare Verhältnis von Ammoniak zu Ethylenoxid beträgt 1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 3 : 1 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 4 : 1
- 20 bis 15 : 1, und der Ammoniak wird als 60 bis 99,99 %ige, bevorzugt 70 bis 95 %ige, wässrige Lösung eingesetzt. Das eingesetzte Ethylenoxid kann als Gesamtmenge auf einmal oder in zwei bis zehn, bevorzugt zwei bis sechs, Teilmengen von jeweils 10 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge) zugegeben werden.
- 25 Beispielsweise kann die Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid gemäß dem Example 15 auf Seite 16 der GB-A-760 215 oder bevorzugt gemäß den beiden Versuchen Nr. 5 der Beispiele 1 und 2 der EP-A-673 920 durchgeführt werden.
- 30 Aus dem erhaltenen Produkt wird anschließend in an sich bekannter Weise der überschüssige Ammoniak zusammen mit einem Teil des Wassers unter Druck und danach das restliche Wasser bei vermindertem Druck abdestilliert.
- 35 Zurück bleibt ein im wesentlichen MEA, DEA und TEA enthaltendes Rohprodukt mit einem Wassergehalt kleiner 0,3 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-%.
- 40 Nach der sich anschließenden destillativen Abtrennung des Monoethanolamins (MEA) bei vermindertem Druck verbleibt ein Rohprodukt bestehend aus DEA, TEA und geringe Mengen von Nebenkompontenten, wie beispielsweise (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-di-(2-hydroxyethyl)-amin, (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-(2-hydroxy-
- 45 ethyl)-amin und N,N'-Di-(2-hydroxyethyl)-piperazin. Eine typi-

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

5

scher Gehalt dieses Rohprodukts an DEA ist ca. 75 bis 80 Gew.-% und an TEA ist ca. 25 bis 20 Gew.-%.

Die Zusammensetzung dieses Rohprodukts kann je nach dem ursprünglich eingesetzten molaren Verhältnis von Ammoniak zu Ethylenoxid schwanken.

Anschließend wird dieses DEA und TEA enthaltende Rohprodukt, das einen Wassergehalt kleiner 0,3 Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,1 Gew.-%, und einen Ammoniakgehalt kleiner 0,1 % Gew.-%, bevorzugt kleiner 0,01 Gew.-%, aufweist, mit 0,6 bis 1,2 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,1 Mol Ethylenoxid pro Grammatom an Stickstoff gebundenen Wasserstoff im Rohprodukt bei Temperaturen von 110 bis 180°C, bevorzugt 120°C bis 180°C, in flüssiger Phase umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt im allgemeinen wie in der GB-A-1 453 762 beschrieben. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung in Rohrreaktoren und mehrstufig, wobei beispielsweise in einer ersten Reaktionsstufe bei Temperaturen von vorzugsweise 125 bis 165°C 50 bis 80 Gew.-% des eingesetzten Ethylenoxids, in einer zweiten Reaktionsstufe bei Temperaturen von vorzugsweise 150 bis 180°C die restliche Menge des eingesetzten Ethylenoxids umgesetzt wird und in einer dritten Umsetzungsstufe die Reaktion bei Temperaturen von 120 bis 150°C zu Ende geführt wird.

Die Umsetzung des DEA und TEA enthaltenden Rohprodukts mit Ethylenoxid kann beispielsweise wie in Example 12 auf Seite 4 der GB-A-1 453 762 beschrieben erfolgen.

Man erhält so eine TEA-Rohware mit einem Gehalt von ca. 80 Gew.-% TEA und ca. 20 Gew.-% DEA, sowie Nebenkomponten, wie beispielsweise der oben beschriebenen Art, in geringen Mengen.

Die so erhaltene TEA-Rohware wird schließlich gemäß der EP-A-4015 mit einer wirksamen Menge von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure ( $H_3PO_3$  oder  $H_3PO_2$ ) bzw. deren Verbindungen, bevorzugt phosphorige Säure, versetzt und im Vakuum rektifiziert.

Die phosphorige bzw. unterphosphorige Säure kann in monomerer oder gegebenenfalls polymerer Form, in wasserhaltiger Form (Hydrate), als Anlagerungsverbindung, oder Salz, wie beispielsweise Dinatriumhydrogenphosphit  $Na_2HPO_3$ , zugegeben werden. Auch Verbindungen der phosphorigen oder unterphosphorigen Säure, wie Ester, sind geeignet.

Die Menge an den zugesetzten Phosphorverbindungen beträgt in der Regel mindestens 0,01 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,02

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

6

bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Roh-TEA; die Wirkung tritt jedoch auch bei größeren Mengen ein.

Die Rektifikation erfolgt vorzugsweise kontinuierlich und bei  
5 einem Druck kleiner 10 mbar (10 hPa), beispielsweise ca. 1 bis 2 mbar, wobei Leichtsiederanteile über Kopf abgezogen werden. Man erhält so im Seitenabzug ein reines TEA.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert ein Triethanolamin (TEA)  
10 mit einer Reinheit größer 99 %, bevorzugt größer 99,4 %, das direkt nach der Rektifikation eine APHA-Farbzahl von 0 bis 10, insbesondere von 0 bis kleiner 6, ganz besonders von 0 bis 5, aufweist und auch nach einer Lagerzeit von mindestens 6 Monaten  
15 in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30°C eine APHA-Farbzahl von kleiner 50, insbesondere von kleiner 40, ganz besonders von kleiner 35, aufweist.

Das Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt weder direkt  
20 nach der Rektifikation noch nach einer Lagerzeit von mindestens 6 Monaten (Lagerbedingungen wie oben) eine Rosaverfärbung beim eingangs genannten "Säureneutralisationstest".

Das erfindungsgemäße Verfahrensprodukt weist nach einer solchen  
25 Säurebehandlung, die wie am Ende des Beispiels beschrieben innerhalb von ca. 0,5 bis 1 Stunde nach dessen Erhalt ausgeführt wird, einen Wert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von kleiner/gleich 10, insbesondere von kleiner 7, ganz besonders von kleiner 3, auf.

30

#### Beispiel 1

2 300 kg DEA/TEA-Rohgemisch (Gehalt: ca. 75 bis 80 Gew.-% DEA und ca. 25 bis 20 Gew.-% TEA), das nach destillativer Abtrennung des  
35 MEA-Anteils bei 30 bis 100 mbar aus einem Roh-Gemisch der Ethanolamine MEA, DEA und TEA, hergestellt nach Nr. 5 der Beispiele 1 und 2 der EP-A-673 920 aus wässrigem Ammoniak und Ethylenoxid unter Druck, erhalten wurde, wurde in einer 1. Stufe mit 330 kg Ethylenoxid in einem Rohrreaktor (20 m<sup>2</sup> Innenfläche)  
40 bei ca. 145°C in exothermer Reaktion und anschließend in einer 2. Stufe ebenfalls in einem Rohrreaktor (3,8 m<sup>2</sup> Innenfläche) mit weiteren 165 kg Ethylenoxid bei ca. 165°C weiter umgesetzt.

In einem weiteren Rohrreaktor (3,8 m<sup>2</sup> Innenfläche), der 3. Um-  
45 setzungsstufe, wurde die Reaktion zu Ende geführt, das Reaktionsgemisch dabei auf ca. 140°C abgekühlt und direkt in die Vorlage einer sich anschließenden kontinuierlichen, fraktionierenden



WO 00/32553

PCT/EP99/09138

7

Rektifikation gefahren oder alternativ weiter auf 80°C abgekühlt, zwischengelagert und dann erst über die beschriebene Destillationsvorlage in die kontinuierliche Rektifikation geleitet.

- 5 1 600 kg auf diese Weise erhaltenes Roh-TEA (Zusammensetzung: ca. 80 Gew.-% TEA, ca. 20 Gew.-% DEA und weniger als ca. 1 Gew.-% Nebenkomponenten, wie beispielsweise (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-di-(2-hydroxyethyl)-amin, wurden nach Zudosierung von ca. 0,56 kg phosphoriger Säure ( $H_3PO_3$ ) (0,035 Gew.-% berechnet auf eingesetzte Menge an Roh-TEA) auf ca. 150 bis 180°C vorerhitzt
- 10 in eine kontinuierlich betriebene Rektifikationskolonne gefahren.

Die Rektifikationskolonne war mit einem Umlaufverdampfer ausgestattet.

15

Bei einem Vakuum von 2 mbar (2 hPa) wurden über Kopf der Kolonne ca. 500 kg Leichtsiederanteile (Gehalt: ca. 70 Gew.-% DEA und ca. 30 Gew.-% TEA) abgezogen.

- 20 Über den Seitenabzug der Kolonne wurden ca. 900 kg farbloses reines TEA (Farbzahl: 0 - 5 APHA) mit einem Gehalt von 99,5 bis 99,7 % (GC) gewonnen.

- Aus dem Kolonnensumpf wurden über einen nachgeschalteten Dünnschichtverdampfer bei einem Vakuum von ca. 1,5 bis 2 mbar (1,5 bis 2 hPa) ca. 200 kg Rückstand (Zusammensetzung: ca. 90 bis 95 Gew.-% TEA; Rest: Hochsieder, wie beispielsweise (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-di-(2-hydroxyethyl)-amin, abgetrennt. Das Kopfdestillat des Dünnschichtverdampfers wurde in den Sumpf
- 25 der TEA-Rektifikationskolonne zurückgefahren.
- 30

- Das auf diese Weise hergestellte TEA besaß nach halbjähriger Lagerzeit in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30°C eine Farbzahl von 30 APHA, eine
- 35 minimale Verfärbung, die das Auge gerade als zarte Gelbfärbung wahrzunehmen beginnt.

Die Messung der APHA-Farbzahlen erfolgte nach DIN-ISO 6271.

- 40 Das auf diese Weise hergestellte TEA färbte sich nach einer Säurebehandlung, die wie unten beschrieben ausgeführt wurde, augenscheinlich nicht rosa, auch nicht nach Durchführung der Säurebehandlung nachdem das TEA 6 Monate unter den o.g. Bedingungen gelagert worden war. ("Säureneutralisationstest").

45

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

8

Das auf diese Weise hergestellte TEA wies nach einer Säurebehandlung, die wie unten beschrieben innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde nach dessen Erhalt ausgeführt wurde, einen Wert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von kleiner 3 auf.

5

Zur Beurteilung der Farbqualität des hergestellten TEAs wurde dieses zunächst wie folgt beschrieben mit einer Säure behandelt und die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System bestimmt:

- 10 35 g einer Probe reines TEA, 7,5 g 1,2-Propandiol und 6,0 g 85%ige Phosphorsäure wurden durch Rühren gut vermischt und im Wärmeschrank 20 Min. auf 100°C erhitzt. Anschließend wurden für diese so behandelte TEA-Probe in einer spektralen Farbmessung die Maßzahlen  $L^*$ ,  $a^*$  und  $b^*$  des CIE-Lab-Systems nach Judd und Hunter
- 15 (CIE = Commission International d'Eclairage, Paris) in einem LICO 200-Gerät der Firma Dr. Lange unter Verwendung einer 5 cm-Küvette ermittelt.

Die Maßzahl  $a^*$  beschreibt hierbei den Rotanteil der Probe.

20

Vergleichsbeispiel

- 2 300 kg DEA/TEA-Rohgemisch (Gehalt: ca. 75 bis 80 Gew.-% DEA und ca. 25 bis 20 Gew.-% TEA), das wie im obigen Beispiel beschrieben
- 25 aus wässrigem Ammoniak und Ethylenoxid erhalten wurde, wurde nach Abtrennung von MEA kontinuierlich fraktionierend bei 10 bis 15 mbar unter Abtrennung eines Hauptteils des DEAs rektifiziert.

- 1700 kg auf diese Weise erhaltenes Roh-TEA (Zusammensetzung: ca.
- 30 80 Gew.-% TEA, ca. 20 Gew.-% DEA und weniger als ca. 1 Gew.-% Nebenkomponten, wie beispielsweise (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-di-(2-hydroxyethyl)-amin, wurden nach Zudosierung von ca. 0,6 kg phosphoriger Säure ( $H_3PO_3$ ) (0,035 Gew.-% berechnet auf eingesetzte Menge an Roh-TEA) auf ca. 150 bis 180°C vorerhitzt und in die Vor-
- 35 lage einer kontinuierlich betriebenen Rektifikationskolonne gefahren.

Die Rektifikationskolonne war mit einem Umlaufverdampfer ausgestattet.

40

Bei einem Vakuum von 2 mbar (2 hPa) wurden über Kopf der Kolonne ca. 600 kg Leichtsiederanteile (Gehalt: ca. 70 Gew.-% DEA und ca. 30 Gew.-% TEA) abgezogen.

45

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

9

Über den Seitenabzug der Kolonne wurden ca. 900 kg farbloses reines TEA (Farbzahl: 3 APHA) mit einem Gehalt von 99,5 bis 99,7 % (GC) gewonnen.

- 5 Aus dem Kolonnensumpf wurden über einen nachgeschalteten Dünnschichtverdampfer bei einem Vakuum von ca. 1,5 bis 2 mbar (1,5 bis 2 hPa) ca. 200 kg Rückstand (Zusammensetzung: ca. 90 - 95 Gew.-% TEA; Rest: Hochsieder, wie beispielsweise (2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)-di-(2-hydroxyethyl)-amin, abgetrennt. Das Kopf-
- 10 destillat des Dünnschichtverdampfers wurde in den Sumpf der TEA-Rektifikationskolonne zurückgefahren.

Das auf diese Weise hergestellte TEA besaß nach halbjähriger Lagerzeit in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss

15 bei Temperaturen von 10 bis 30°C eine Farbzahl von größer 50 APHA, was als deutliche Gelbfärbung wahrzunehmen war.

Das auf diese Weise hergestellte TEA wies nach einer Säurebehandlung, die wie oben beschrieben innerhalb von 0,5 bis

20 1 Stunde nach dessen Erhalt ausgeführt wurde, einen Wert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von größer 10 auf.

#### Beispiel 2

- 25 2 300 kg DEA/TEA-Rohgemisch (Gehalt: ca. 75 bis 80 Gew.-% DEA und ca. 25 bis 20 Gew.-% TEA), das wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten wurde, wurde in einer 1. Stufe mit 435 kg Ethylenoxid in einem Rohrreaktor (20 m<sup>2</sup> Innenfläche) bei ca. 150°C in exothermer Reaktion und anschließend in einer 2. Stufe ebenfalls in einem
- 30 Rohrreaktor (3,8 m<sup>2</sup> Innenfläche) mit weiteren 220 kg Ethylenoxid bei ca. 170°C weiter umgesetzt.

Das weitere Vorgehen erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

- 35 Das auf diese Weise hergestellte TEA färbte sich nach einer Säurebehandlung, die wie im Beispiel 1 beschrieben ausgeführt wurde, augenscheinlich nicht rosa, auch nicht nach Durchführung der Säurebehandlung, nachdem das TEA 6 Monate unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen gelagert worden war ("Säureneutralisations-
- 40 test").

Das auf diese Weise hergestellte TEA wies nach einer Säurebehandlung, die wie im Beispiel 1 beschrieben erfolgte und innerhalb von 0,5 bis 1 Stunde nach dessen Erhalt ausgeführt wurde, einen

45 Wert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von kleiner 3 auf.

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

10

## Beispiel 3

2 300 kg DEA/TEA-Rohgemisch (Gehalt: ca. 75 bis 80 Gew.-% DEA und  
ca. 25 bis 20 Gew.-% TEA), das wie in Beispiel 1 beschrieben er-  
5 halten wurde, wurde mit der Gesamtmenge von 495 kg Ethylenoxid  
nach Beispiel 1 in nur einer Stufe (Rohrreaktor 20 m<sup>2</sup> Innenfläche)  
bei 160°C umgesetzt, der 2. Rohrreaktor (3,8 m<sup>2</sup> Innenfläche)  
durchfahren und im 3. Rohrreaktor (3,8 m<sup>2</sup> Innenfläche) zu Ende ge-  
führt.

10

Die weitere Aufarbeitung erfolgte gemäß Beispiel 1.

Das auf diese Weise hergestellte TEA hatte die gleichen Eigen-  
schaften wie im Beispiel 1 ausgeführt.

15

## Beispiel 4

Eingesetzt wurden 2 300 kg DEA/TEA-Rohgemisch entsprechend Bei-  
spiel 1, jedoch erfolgte die Zugabe von 330 kg Ethylenoxid in der  
20 1. Stufe bei ca. 160°C und der restlichen 165 kg Ethylenoxid in  
der 2. Stufe bei ca. 180°C.

Das auf diese Weise hergestellte TEA hatte die gleichen Eigen-  
schaften wie im Beispiel 1 ausgeführt.

25

## Beispiel 5

1 600 kg durch weitere Ethoxylierung von DEA/TEA-Rohgemisch gemäß  
Beispiel 1 hergestelltes Roh-TEA (Zusammensetzung: ca. 80 Gew.-%  
30 TEA, ca. 20 Gew.-% DEA und weniger als ca. 1 Gew.-% Nebenkompo-  
nenten, wie beispielsweise 2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl-di-(2-hy-  
droxyethyl)-amin, wurden nach Zudosierung von ca. 4,8 kg phospho-  
riger Säure (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>) (0,3 Gew.-% berechnet auf eingesetzte Menge an  
Roh-TEA) auf ca. 150 bis 180°C vorerhitzt in eine kontinuierlich  
35 betriebene Rektifizierkolonne gefahren.

Das weitere Vorgehen entsprach dem Beispiel 1.

Das auf diese Weise hergestellte TEA hatte die gleichen Eigen-  
40 schaften wie bei der Herstellung nach Beispiel 1.

45

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

11

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Triethanolamin, hergestellt durch  
5 Umsetzung von wässrigem Ammoniak mit Ethylenoxid in flüssiger Phase unter Druck und bei erhöhter Temperatur, dadurch gekennzeichnet, dass man vom Umsetzungsprodukt überschüssiges Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin abtrennt, das so erhaltene Rohprodukt mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 110  
10 bis 180 °C umsetzt und anschließend in Gegenwart von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen rektifiziert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
15 das nach der Abtrennung von überschüssigem Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin erhaltene Rohprodukt mit 0,6 bis 1,2 Mol Ethylenoxid pro Gramm an Stickstoff gebundenen Wasserstoff im Rohprodukt umsetzt.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Abtrennung von überschüssigem Ammoniak, Wasser und Monoethanolamin die Umsetzung mit Ethylenoxid mehrstufig erfolgt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von mindestens 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Roh-Triethanolamin, von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure oder deren Verbindungen rektifiziert.  
30
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Rektifikation in Gegenwart von phosphoriger Säure erfolgt.
- 35 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das gereinigte Triethanolamin nach Säurebehandlung einen Wert für die Maßzahl  $a^*$  nach dem CIE-Lab-System von kleiner/gleich 3 aufweist.
- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die APHA-Farbzahl (DIN-ISO 6271) des gereinigten Triethanolamins während einer sechsmonatigen Lagerung in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30 °C kleiner 50 beträgt.  
45

WO 00/32553

PCT/EP99/09138

12

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die APHA-Farbzahl des gereinigten Triethanolamins während einer sechsmonatigen Lagerung in einem geschlossenen Gebinde unter Lichtausschluss bei Temperaturen von 10 bis 30 °C kleiner 35 beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

date of Application No  
PCT/EP 99/09138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C213/10 C07C213/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 004 015 A (BASF AG) 19 September 1979 (1979-09-19) cited in the application examples 1,2	1
A	EP 0 673 920 A (BASF AG) 27 September 1995 (1995-09-27) cited in the application page 4, line 20 - line 25; example 1 claim 3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2000

Date of mailing of the international search report

23/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Bader, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Info and App. No.

PCT/EP 99/09138

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0004015 A	19-09-1979	DE 2810135 A	20-09-1979
EP 0673920 A	27-09-1995	DE 4410610 A	28-09-1995
		DE 59500930 D	11-12-1997
		US 5545757 A	13-08-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abzeichen

PCT/EP 99/09138

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C213/10 C07C213/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 004 015 A (BASF AG) 19. September 1979 (1979-09-19) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1,2	1
A	EP 0 673 920 A (BASF AG) 27. September 1995 (1995-09-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 20 - Zeile 25; Beispiel 1 Anspruch 3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Beratung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Februar 2000

Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts

23/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentsaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beauftragter

Bader, K

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter: ☐ als Aktenzeichen

PCT/EP 99/09138

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0004015	A	19-09-1979	DE	2810135 A	20-09-1979
EP 0673920	A	27-09-1995	DE	4410610 A	28-09-1995
			DE	59500930 D	11-12-1997
			US	5545757 A	13-08-1996

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)